



Bescheinigung

Die Bayer Aktiengesellschaft in Leverkusen/Deutschland hat eine Patentanmeldung unter der Bezeichnung

"Metathese in Gegenwart ionischer Flüssigkeiten"

am 18. Juni 1999 beim Deutschen Patent- und Markenamt eingereicht.

Das angeheftete Stück ist eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlage dieser Patentanmeldung.

Die Anmeldung hat im Deutschen Patent- und Markenamt vorläufig die Symbole C 07 B, C 07 D und C 08 F der Internationalen Patentklassifikation erhalten.

München, den 27. Dezember 1999

Deutsches Patent- und Markenamt

Der Präsident

Im Auftrag

Aktenzeichen: 199 27 912.8

Zitzenzier

Metathese in Gegenwart ionischer Flüssigkeiten

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung cyclischer und/oder polymerer Verbindungen durch Metathese von Edukten, die mindestens zwei funktionelle Gruppen in Form von substituierten oder unsubstituierten Alken- oder Alkin-

5 einheiten enthalten.

Unter Metathese versteht man eine wechselseitige Umalkylierung von Alkenen und Alkinen in Gegenwart von Katalysatoren. Reaktionen dieser Art finden Anwendungen in einer Vielzahl technisch wichtiger Prozesse. Eine Übersicht hierüber findet

10 sich in: M. Schuster, S. Blechert, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2124 und S. Armstrong, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **1998**, 371. Zu den Metathesereaktionen zählen die Oligomerisation und Polymerisation von acyclischen Dienen (ADMET) und die Synthese von Carbo- und Heterozyklen unterschiedlicher Ringgrößen durch Ringschlußmetathese (RCM, Ring-Closing-Metathesis). Darüberhinaus sind gekreuzte

15 Metathesen unterschiedlicher Alkene bekannt (Brümmer, O. et al. *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 441).

Die für die oben erwähnten Metathesereaktionen können die in WO-A-93/20111 beschriebenen Ruthenium-Alkylidenverbindungen, die von A. W. Stumpf, E. Saive, A. Deomceau und A. F. Noels in *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1995**, 1127-1128 beschriebenen Katalysatorsysteme auf Rutheniumbasis oder die von P. Schwab, R. H. Grubbs und J. W. Ziller in *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 100 (siehe auch WO 96/04289) beschriebenen Katalysatorsysteme als Katalysatoren eingesetzt werden.

20

25

In jüngerer Zeit wurde die Verwendung von sogenannten nicht wässrigen ionischen Flüssigkeiten für Metathesereaktionen beschrieben.

Bei ionischen Flüssigkeiten handelt es sich um Salze oder Mischungen von Salzen, die in einem weiten Temperaturbereich flüssig sind. Der Vorteil ionischer Flüssigkeiten liegt darin, daß sie sich nicht mit aliphatischen Kohlenwasserstoffen mischen.

30

Bei organischen Reaktionen, für die der Einsatz eines Katalysators notwendig ist, kann man durch Zusatz von ionischen Flüssigkeiten und eines geeigneten Katalysators, der sich nur oder bevorzugt in der ionischen Flüssigkeit löst, eine heterogene Katalyse erreichen.

5

US-A-5 104 840 beschreibt den Einsatz solcher Mischungen als Lösungsmittel für Übergangsmetallkomplexe, speziell Nickel-Komplexe, die keine Kohlenstoff-Nickel-Bindungen enthalten.

10

In EP-B-448 445 wird der Einsatz von ionischen Flüssigkeiten für die Dimerisierung von unsubstituierten Monoolefinen unter Verwendung von Nickelchlorid beschrieben. Nachteilig ist hierbei allerdings die Verwendung von Organoaluminiumhalogenid, speziell des pyrophoren Dichloroethylaluminiums, zur Herstellung der ionischen Flüssigkeit.

15

US-A-552 5567 beschreibt den Einsatz von ionischen Flüssigkeiten für die Disproportionierung von unsubstituierten Monoolefinen unter Verwendung von Wolframkatalysatoren. Auch hier wird obligatorisch ein Organoaluminiumhalogenid, bevorzugt das pyrophore Dichloroethylaluminium, zur Herstellung der ionischen Flüssigkeit eingesetzt.

20

EP-A-882 691 beschreibt den Einsatz von ionischen Flüssigkeiten für die Dimerisierung von unsubstituierten Monoolefinen unter Verwendung von Nickelchlorid. Neben dem auch hier verwendeten pyrophoren Dichloroethylaluminium ist weiterhin nachteilig, daß durch den Überschuß an der Lewis-Säure Aluminiumchlorid in der ionischen Flüssigkeit eine saure Reaktionsmischung entsteht.

25

Die oben beschriebenen Metatheseverfahren eignen sich allerdings nur für die Umsetzung von unsubstituierten Monoolefinen, also sehr einfachen organischen Molekülen. Für die Umsetzung von mehrfach substituierten Edukten mit funktionellen Gruppen sind diese Verfahren nicht geeignet, da zum einen die dort beschriebenen

30

Katalysatoren nicht anwendbar sind oder die ionischen Flüssigkeiten aufgrund ihrer Zusammensetzung oder der Tatsache, daß die Reaktionsmischung sauren Charakter aufweist, für andere Katalysatoren nicht geeignet sind.

5 Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, ein universell einsetzbares Verfahren zur Metathese von Edukten, die mindestens zwei funktionelle Gruppen in Form von Alken- oder Alkineinheiten enthalten, bereitzustellen, das unter Verwendung von ionischen Flüssigkeiten durchgeführt wird. Das Verfahren sollte auch für substituierte Alkene oder Alkine einsetzbar sein.

10

Es wurde ein Verfahren zur Herstellung cyclischer und/oder polymerer Verbindungen durch Metathese von Edukten, die mindestens zwei funktionelle Gruppen in Form von substituierten oder unsubstituierten Alken- oder Alkineinheiten enthalten, in Gegenwart von einem oder mehreren homogen oder heterogen vorliegenden Katalysatoren gefunden, das dadurch gekennzeichnet ist, daß die Metathese in Gegenwart von ionischen Flüssigkeiten durchgeführt wird und daß als Katalysatoren Übergangsmetallcarbene oder Übergangsmetallverbindungen, die unter den Reaktionsbedingungen Übergangsmetallcarbene bilden oder Übergangsmetallsalze in Verbindung mit einem Alkylierungsmittel verwendet werden.

20

Überraschenderweise wurde gefunden, daß die Gegenwart von ionischen Flüssigkeiten bei Metathesereaktion von Edukten, die mindestens zwei funktionelle Gruppen in Form von substituierten oder unsubstituierten Alken- oder Alkineinheiten enthalten dazu führt, daß die Standzeit des Katalysators verlängert wird, da er in der ionischen Flüssigkeit für weitere Metathesereaktionen eingesetzt werden kann.

25

In einer bevorzugten Ausführungsform betrifft die vorliegende Erfindung die Herstellung carbo- oder heterocyclischer Verbindungen mit Ringgrößen ≥ 5 Ringglieder, einschließlich der mittleren (8 bis 11 Ringglieder) und großen (≥ 12 Ringglieder) Ringe und/oder die Herstellung polymerer Verbindungen, bei denen es sich um Homopolymere, Copolymere oder Block-Copolymere handeln kann.

30

Bei Ringschlußmetathesereaktionen steht die Ringschlußreaktion in Konkurrenz zur Polymerisation. Führt man diese Reaktion mit Edukten durch, die mindestens zwei funktionellen Gruppen in Form von Alken- oder Alkineinheiten enthalten, so entstehen Gemische aus cyclischen Verbindungen und Polymeren.

Die Bildung von cyclischen Verbindungen wird durch die Durchführung der Reaktion in organischen Lösungsmitteln bei hoher Verdünnung oder durch die Zugabe größerer Volumina an ionischen Flüssigkeiten begünstigt. Dies gilt insbesondere für die Herstellung von mittleren (8 bis 11 Ringglieder) und großen (≥ 12 Ringglieder) Ringen.

Die zur Erreichung der notwendigen hohen Verdünnung erforderlichen großen Reaktionsvolumina an organischen Lösungsmitteln limitieren die maximalen Raum/Zeit-Ausbeuten. Die Abtrennung der Produkte nach Beendigung der Reaktion erfordert zeitaufwendige Trennoperationen wie Chromatographie und führt meist zu einer irreversiblen Desaktivierung des verwendeten Katalysators.

Durch Verwendung von größeren Volumina an ionischen Flüssigkeiten lassen sich die gewünschten Produkte allerdings leicht abtrennen, da sie sich in der organischen Phase befinden, die mit der ionischen Flüssigkeit nicht mischbar ist. Wählt man einen Katalysator, der sich ausschließlich oder bevorzugt in der ionischen Flüssigkeit löst, so läßt sich die Desaktivierung des Katalysators nach der Aufarbeitung vermeiden und die Phase, die die ionische Flüssigkeit und den Katalysator enthält, kann für weitere Metathesereaktionen eingesetzt werden.

Bevorzugt werden im erfindungsgemäßen Verfahren Edukte eingesetzt, die neben den an der Metathesereaktion beteiligten funktionellen Gruppen mindestens einen weiteren, sich in der Metathesereaktion inert verhaltenden Substituenten und/oder ein Heteroatom enthalten. Diese Substituenten oder Heteroatome können dabei unabhängig gewählt werden aus: verzweigte oder unverzweigte Alkylreste, aromatische

oder nicht-aromatische carbocyclische Ringe, Carbonsäuren, Ester, Ether, Epoxide, Silylether, Thioether, Thioacetale, Anhydride, Imine, Silylenolether, Ammoniumsalze, Amide, Nitrile, Perfluoralkyl-Gruppen, gem.-Dialkyl-Gruppen, Alkine, Alkene, Halogene, Alkohole, Ketone, Aldehyde, Carbamate, Carbonate, Urethane, Sulfonate, Sulfone, Sulfonamide, Nitro-Gruppen, Organosilan-Einheiten, Metallzentren, sauerstoff-, stickstoff-, schwefel-, phosphorhaltige Heterocyclen.

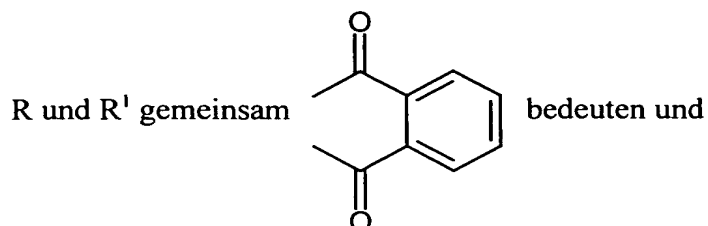
Besonders bevorzugt werden für das erfindungsgemäße Verfahren als Edukte α,ω -Diene eingesetzt, die mindestens einen weiteren, sich in der Metathesereaktion inert verhaltenden Substituenten und/oder ein Heteroatom enthalten können. Diese Substituenten oder Heteroatome können dabei unabhängig gewählt werden aus verzweigte oder unverzweigte Alkylreste, aromatische oder nicht-aromatische carbocyclische Ringe, Carbonsäuren, Ester, Ether, Epoxide, Silylether, Thioether, Thioacetale, Anhydride, Imine, Silylenolether, Ammoniumsalze, Amide, Nitrile, Perfluoralkyl-Gruppen, gem.-Dialkyl-Gruppen, Alkine, Alkene, Halogene, Alkohole, Ketone, Aldehyde, Carbamate, Carbonate, Urethane, Sulfonate, Sulfone, Sulfonamide, Nitro-Gruppen, Organosilan-Einheiten, Metallzentren, sauerstoff-, stickstoff-, schwefel-, phosphorhaltige Heterocyclen.

Insbesondere werden für das erfindungsgemäße Verfahren als Edukte α,ω -Diene eingesetzt, die in α -Stellung zu einer Doppelbindung einen Substituenten NRR^1 tragen, wobei

R ein organischer Substituent, bevorzugt Wasserstoff, gegebenenfalls anelliertes Aryl, Alkyl, CN, COOR^2 oder Halogen ist,

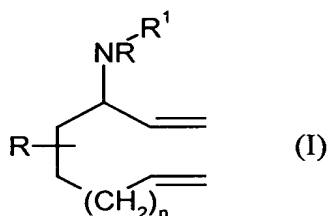
R^1 *tert*-Butyl, P(R)_2 , $\text{P(R}^2)_2$, COR, SO_2PhR , COOR oder CONRR^2 ist,

R^2 Alkyl oder Phenyl ist,



besagte α,ω -Diene auch an jeder anderen Position im Molekül, mit Ausnahme der α -Stellung, mindestens einen weiteren Substituenten R tragen können.

- 5 Bei Verwendung dieser Diene als Edukte für das erfindungsgemäße Verfahren sind cyclische und/oder polymere Verbindungen erhältlich, die in α -Stellung zur Doppelbindung einen Substituenten NRR¹ tragen, wobei R und R¹ die oben angegebenen Bedeutung haben.
- 10 In einer besonders bevorzugten Ausführungsform handelt es sich bei den oben genannten α,ω -Dienen um Verbindungen der allgemeinen Formel (I)



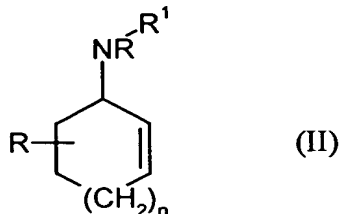
in welcher R, R¹ und R² die obengenannte Bedeutung haben und

15

n die Zahl 1,2,3 oder 4, bevorzugt 1 oder 2, besonders bevorzugt 1 bedeutet.

Bei Einsatz von Verbindungen der allgemeinen Formel (I) werden durch das erfindungsgemäße Verfahren bevorzugt cyclische Verbindungen der allgemeinen Formel (II),

20



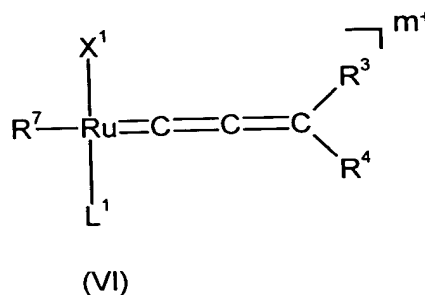
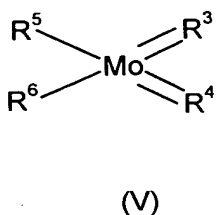
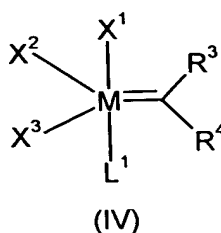
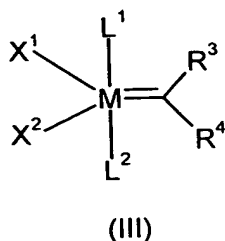
in welcher R, R¹, R² und n die obengenannte Bedeutung haben und auch die Doppel-
 5 bindung durch mindestens einen Rest R substituiert sein kann, sowie polymere
 Produkte erhalten.

Ganz besonders bevorzugt werden für das erfindungsgemäße Verfahren als Edukte
 Diallylamin oder 3-Amino-1,7-octadien, besonders bevorzugt in ihrer N-Carboxy-
 methyl-geschützten Form oder 1,7-Octadien, 10-Undecenoyl-allylamid, 1,4-Bis-oxy-
 10 propen-2-yl-buten-2 oder 10-Undecensäure-buten-4-yl-ester eingesetzt.

Im erfindungsgemäßen Verfahren können auch Mischungen von Edukten eingesetzt
 werden. Dabei können die Edukte dem Reaktionsmedium als Gemisch zugesetzt
 werden oder aber dem Reaktionsmedium sequentiell zugesetzt werden.

15 Für das erfindungsgemäße Verfahren werden als Katalysatoren oder Katalysator-
 vorstufen Übergangsmetallcarbene oder Übergangsmetallverbindungen, die unter den
 Reaktionsbedingungen Übergangsmetallcarbene bilden oder Übergangsmetallsalze in
 Verbindung mit einem Alkylierungsmittel verwendet, wobei diese Katalysatoren
 20 sowohl ionisch als auch nicht-ionisch sein können.

Bevorzugt werden für das erfindungsgemäße Verfahren Katalysatoren der allge-
 meinen Formel (III) bis (VI) verwendet, wobei M Ruthenium oder Osmium, bevor-
 25 zugt Ruthenium bedeutet.



5 R^3 bis R^7 sind unabhängig voneinander wählbare Reste aus Wasserstoff, C_1 - C_{20} Alkyl, C_3 - C_8 Cycloalkyl, C_2 - C_{20} Alkenyl, C_2 - C_{20} Alkynyl, C_6 - C_{18} Aryl, C_1 - C_{20} Carboxylat, C_1 - C_{20} Alkoxy, C_2 - C_{20} Alkenyloxy, C_2 - C_{20} Alkynyloxy, C_6 - C_{18} Aryloxy, C_2 - C_{20} Alkoxycarbonyl, C_1 - C_{20} Alkylthio, C_1 - C_{20} Alkylsulfonyl oder C_1 - C_{20} Alkylsulfinyl, N-Aryl; jeweils wahlweise substituiert mit C_1 - C_{12} Alkyl, Perfluoralkyl, Halogen, C_1 - C_5 Alkoxy oder C_6 - C_{18} Aryl. Die Reste R^3 bis R^7 können in cyclischen Verbindungen miteinander verknüpft vorliegen.

10

X^1 bis X^3 sind unabhängig voneinander wählbare anionische Liganden, insbesondere F^- , Cl^- , Br^- , CN^- , SCN^- , R^3O^- , $R^3R^4N^-$, (R^3-R^7) -Allyl, (R^3-R^7) -Cyclopentadienyl, wobei die Reste R^3 bis R^7 die bereits genannte Definition erfüllen.

15

L^1 bis L^3 sind unabhängig voneinander wählbare neutrale Liganden insbesondere CO , CO_2 , R^3NCO , $R^3R^4C=CR^5R^6$, $R^3C\equiv CR^4$, $R^3R^4C=NR^5$, $R^3C\equiv N$, R^3OR^4 , R^3SR^4 , $NR^3R^4R^5$, $PR^3R^4R^5$, $AsR^3R^4R^5$, $SbR^3R^4R^5$, wobei die Reste R^3 bis R^5 die bereits genannte Definition erfüllen.

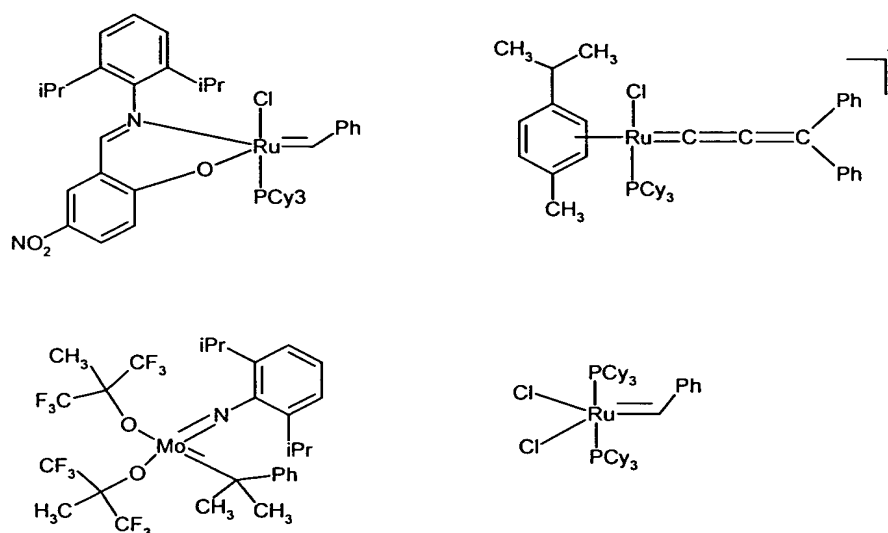
20

m ist 1 oder 2.

Besonders bevorzugte Katalysatoren oder Katalysatorvorstufen sind Verbindungen der allgemeinen Formel (III) und (IV) mit L^1 und $L^2 = PR^3R^4R^5$, wobei R^3 bis R^5 den oben genannten Definitionen entsprechen, ganz besonders bevorzugte Reste sind dabei Aryl oder Alkyl, insbesondere sekundäre Alkylreste oder Cycloalkylreste.

5

Ganz besonders bevorzugt werden als Katalysatoren für das erfindungsgemäße Verfahren folgende Verbindungen eingesetzt:



10

wobei Cy = Cyclohexyl, iPr = Isopropyl, Ph = Phenyl bedeutet.

15

Die Katalysatoren können in isolierter Form eingesetzt oder in situ im Reaktionsmedium aus Katalysatorvorstufen erzeugt werden. Die Katalysatormengen, die für das erfindungsgemäße Verfahren eingesetzt werden, liegen in der Regel bei 0,001 bis 15 mol%, bezogen auf die Edukte. Bevorzugt wird das erfindungsgemäße Verfahren mit 0,1 bis 12 mol% Katalysator, besonders bevorzugt mit 0,5 bis 9 mol% bezogen auf die Edukte, durchgeführt.

Die für das erfindungsgemäße Verfahren eingesetzten ionischen Flüssigkeiten sind Salze oder Salzmischungen, die in einem Temperaturintervall von -20°C bis 300°C flüssig sind.

- 5 Bevorzugt werden für das erfindungsgemäße Verfahren ionische Flüssigkeiten eingesetzt, die Aluminiumhalogenide in Kombination mit mindestens einem quartären Ammoniumhalogenid und/oder mindestens einem quartärem Phosphoniumhalogenid enthalten.

- 10 Besonders bevorzugt werden als quartäre Ammoniumverbindungen heterocyclische Verbindungen, die mindestens ein Stickstoffatom enthalten, verwendet. Dies sind beispielsweise Pyridiniumverbindungen oder Imidazoliumverbindungen

- 15 Ganz besonders bevorzugt werden als ionische Flüssigkeiten Aluminiumchlorid in Kombination mit 1-Methyl-3-butyylimidazoliumchlorid, 1-Methyl-3-ethylimidazoliumchlorid, N-Butylpyridiniumchlorid und/oder Tetrabutylphosphoniumchlorid verwendet.

- 20 Bevorzugt werden für das erfindungsgemäße Verfahren ionische Flüssigkeiten eingesetzt, die aus einer Kombination von Aluminiumhalogenid und quartären Ammoniumhalogeniden und/oder quartären Phosphoniumhalogeniden im molaren Verhältnis (0,6 – 1) : 1 bestehen. Das molare Verhältnis von Aluminiumhalogenid zu quartärem Ammoniumhalogenid und/oder quartärem Phosphoniumhalogenid sollte nie größer als 1 sein, da sonst ein Überschuß an Lewis-Säure in der Reaktionsmischung vorliegt. Diese saure Reaktionsmischung führt zu einer Desaktivierung der Übergangsmetallcarben-Katalysatoren.
- 25

- 30 Weiterhin bevorzugt werden für das erfindungsgemäße Verfahren ionische Flüssigkeiten eingesetzt, die Ammoniumhexafluorophosphat, Ammoniumtetrafluorborat, Ammoniumtosylat, oder Ammoniumhydrogensulfat enthalten oder aus Ammonium-

hexafluorophosphat, Ammoniumtetrafluoroborat, Ammoniumtosylat oder Ammoniumhydrogensulfat bestehen.

5 Besonders bevorzugt werden als ionische Flüssigkeiten Pyridiniumhexafluorophosphat, 1-Methyl-3-butylhexafluorophosphat, Pyridiniumtetrafluoroborat, Pyridiniumhydrogensulfat oder N-Butylpyridiniumhexafluorophosphat eingesetzt.

10 Im erfindungsgemäßen Verfahren können als ionische Flüssigkeiten auch Kombinationen von Aluminiumhalogenid mit Mischungen von quartären Ammoniumhalogeniden und/oder quartären Phosphoniumhalogeniden sowie Mischungen von Ammoniumhexafluorophosphaten, Ammoniumtetrafluoroboraten, Ammoniumtosylaten oder Ammoniumhydrogensulfaten eingesetzt werden.

15 Das erfindungsgemäße Verfahren kann in Gegenwart von einem oder mehreren Additiven, bevorzugt eines Lösungsmittels, durchgeführt werden, wodurch beispielsweise eine leichtere Abtrennung der Produkte von der ionischen Flüssigkeit und des darin befindlichen Katalysators möglich wird. In Gegenwart eines Additivs und der ionischen Flüssigkeiten ergibt sich dann ein heterogenes Katalysesystem, wenn
20 ionische Katalysatoren oder Katalysatoren, die sich bevorzugt in der ionischen Flüssigkeit lösen, eingesetzt werden. Nach Beendigung der Metathesereaktion kann die ionische Phase, die den Katalysator enthält, einfach vom Additiv mit dem darin befindlichen Reaktionsprodukt abgetrennt werden. Der Katalysator in der ionischen Flüssigkeit kann ohne Reinigungszwischenschritte für weitere Metathesereaktionen eingesetzt werden.

25

Solche Additive können beispielsweise gewählt werden aus: Phosphorverbindungen, Amine, perfluorierte Verbindungen, Metallalkoxide und organische Lösungsmittel. Als organische Lösungsmittel eignen sich insbesondere halogenierte Kohlenwasserstoffe wie beispielsweise Dichlormethan, Trichlormethan, Tetrachlormethan,
30 1,2 Dichlorethan, Trichlorethan, aromatische Verbindungen wie beispielsweise Benzol, Toluol, Xylol, Cumol, Halogenbenzole, Alkane wie beispielsweise Pentan,

Hexan, Cyclohexan, Ester wie beispielsweise *tert.*-Butylmethylester oder Acetessig-
ester, Ether wie beispielsweise Diethylether, Tetrahydrofuran, Dimethoxyethan,
Amide wie beispielsweise Dimethylformamid, Antioxidantien wie beispielsweise
Hydrochinone, Aceton, Dimethylcarbonat oder Alkohole.

5

Bevorzugt werden als Additive C₅-C₂₀-Alkane, Ether oder halogenierte Kohlen-
wasserstoffe für das erfindungsgemäße Verfahren eingesetzt.

10

Ganz besonders bevorzugt werden im erfindungsgemäßen Verfahren Pentan, n-
Hexan, Methyl-*tert.*-butylether oder Dichlormethan eingesetzt.

15

Bevorzugt wird das erfindungsgemäße Verfahren bei Drücken im Bereich von 0,1 bis
10 bar durchgeführt, insbesondere bevorzugt bei Atmosphärendruck. Das erfindungs-
gemäße Verfahren kann aber auch bei Unterdrücken bis 0,01 bar und Überdrücken
bis 100 bar durchgeführt werden.

20

Üblicherweise wird das erfindungsgemäße Verfahren in einem Temperaturbereich
von -20°C bis 200 °C durchgeführt, bevorzugt von 0°C bis 150°C, ganz besonders
bevorzugt von 20°C bis 100°C.

25

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren herstellbaren cyclischen Verbindungen
oder Polymere können mit Hilfe gängiger Methoden weiter gereinigt und verarbeitet
werden. Der Katalysator in der ionischen Flüssigkeit kann ohne Reinigungs-
zwischenschritte für weitere Metathesereaktionen eingesetzt werden.

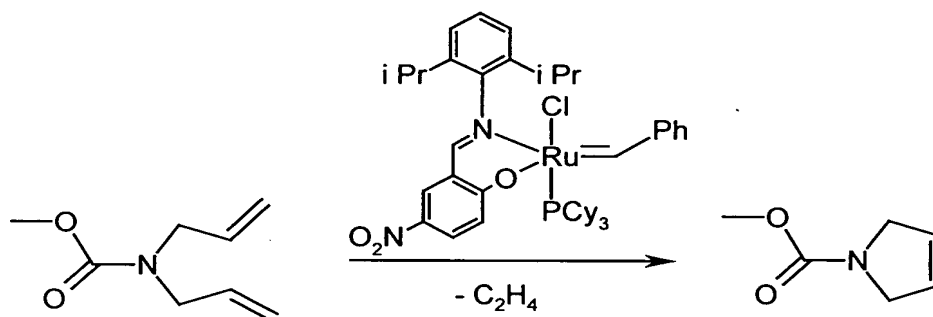
Beispiele

Die im folgenden angeführten Beispiele beschreiben Metathesereaktionen in Gegenwart von ionischen Flüssigkeiten (und Additiven) unter bevorzugten Bedingungen. Sie sollen jedoch in keiner Weise den Umfang der vorliegenden Erfindung einschränken. Die Abkürzung Cy steht für Cyclohexyl, Ph für Phenyl, iPr für Isopropyl und TfO für Triflat.

10

Beispiel 1

Herstellung von N-Carboxymethyl-2,5-dihydropyrrol



15

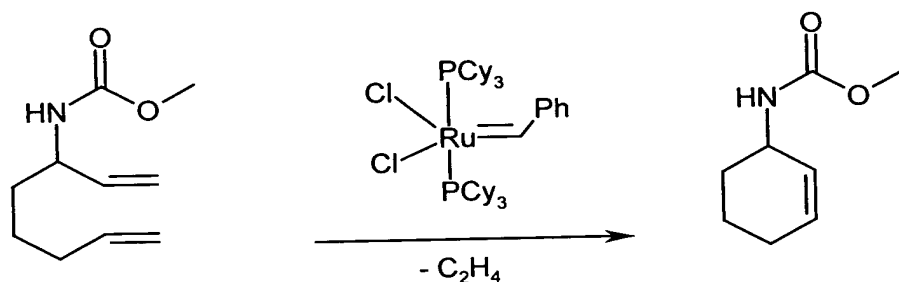
155 mg (1 mmol) N-Carboxymethyl-diallylamin und 17 mg (Tricyclohexylphosphin)-benzyliden-chloro-ruthenium(IV)-2-[(2,6-isopropylphenyl)imino]methyl-4-nitro-phenolat (2 mol%) wurden in einer flüssigen Mischung von 579 mg 1-Methyl-3-ethylimidazoliumchlorid (4 mmol) und 533 mg Aluminiumtrichlorid (4 mmol) unter Argonatmosphäre gelöst. Die Mischung wurde mit 3 ml absolutem n-Hexan überschichtet. Man ließ 30 min unter Rühren bei Raumtemperatur reagieren. Nach Phasentrennung wurde die ionische Phase noch drei mal mit n-Hexan gewaschen. Eine gaschromatographische Untersuchung der organischen Phase ergab einen Produktanteil von 30% bezüglich N-Carboxymethyl-2,5-dihydropyrrol. Ein erneutes Überschichten der Katalysatorphase mit einer Lösung von 155 mg (1 mmol) N-Carboxymethyl-diallylamin in 3 ml n-Hexan, erneuter 30 minütiger Reaktionszeit

25

und einer analogen Aufarbeitung ergab eine Ausbeute von 20% bezüglich N-Carboxymethyl-2,5-dihydropyrrol.

5 **Beispiel 2**

Herstellung von N-Carboxymethyl-3,4,5,6-tetrahydroanilin

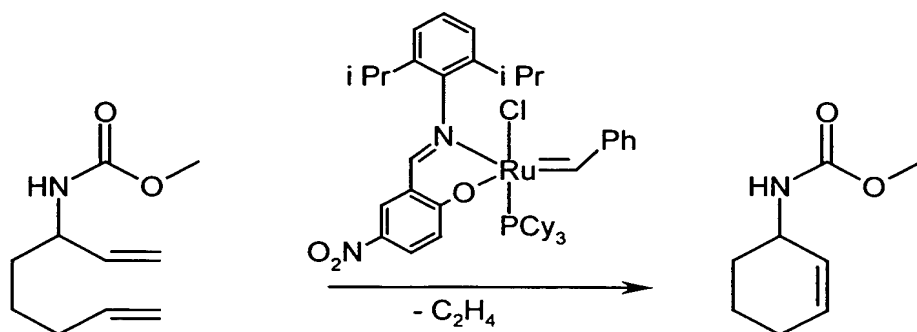


- 10 92 mg (0.5 mmol) N-Carboxymethyl-3-amino-1,7-octadien und 4 mg Bis(tricyclohexylphosphin)-benzyliden-ruthenium(IV)-dichlorid (1 mol%) wurden in einem ausgeheizten Schlenkrohr unter Argonatmosphäre in einer flüssigen Mischung von 586 mg 1-Methyl-3-ethylimidazoliumchlorid (4 mmol) und 533 mg Aluminiumtrichlorid (4 mmol) gelöst. Man ließ zwei Stunden bei 50°C reagieren. Nach wäßriger
- 15 Aufarbeitung wurde über eine sehr kurze Kieselgelsäule (0,5 cm) filtriert, viermal mit je 1 ml Acetonitril nachgewaschen und eingeeengt.
- Ausbeute: 77 mg N-Carboxymethyl-3,4,5,6-tetrahydroanilin (0.49 mmol, 99% der Theorie).

- 20 ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 5.85 (1H, d, $J = 9.0$ Hz), 5.60 (1H, d, $J = 9.0$ Hz), 4.70 (1H, s), 4.20 (1H, s), 3.65 (3H, s), 1.98 (2H, m), 1.90 (1H, m), 1.62 (2H, m), 1.52 (1H, m).

Beispiel 3

Herstellung von N-Carboxymethyl-3,4,5,6-tetrahydroanilin



5

10

15

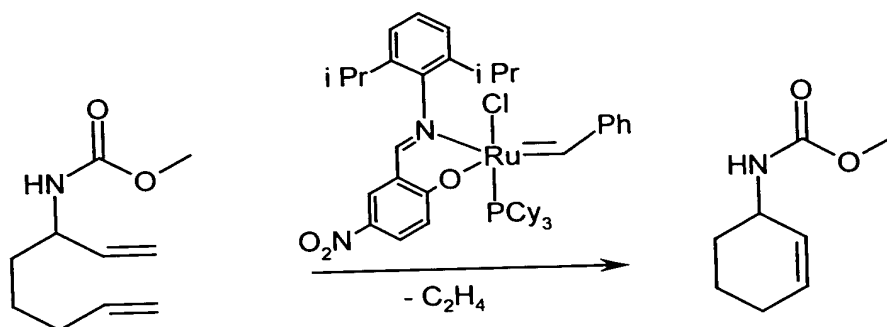
92 mg (0.5 mmol) N-Carboxymethyl-3-amino-1,7-octadien und 10 mg des in dem obigen Reaktionsschema gezeigten Rutheniumkatalysators (Tricyclohexylphosphin)-benzyliden-chloro-ruthenium-(IV)-2-[(2,6-diisopropylphenyl)imino]methyl-4-nitrophenolat wurden in einem ausgeheizten Schlenkrohr unter Argonatmosphäre in 1 ml abs. Hexan und einem Gemisch von 290 mg (2 mmol) 1-Methyl-3-ethylimidazolium-chlorid und 266 mg (2 mmol) Aluminiumtrichlorid gelöst. Man ließ 3 h bei 50°C reagieren. Zur Aufarbeitung wurde die organische Phase abpipettiert und die Phase der ionischen Flüssigkeiten noch zwei mal mit je 2 ml Hexan gewaschen. Die vereinigten Hexanphasen wurden eingengt. Abschließend wurde über eine sehr kurze Kieselgelsäule (0,2 cm) filtriert, einmal mit 1 ml Acetonitril nachgewaschen und eingengt. Der in der ionischen Flüssigkeit gelöste Katalysator steht für eine weitere Umsetzung mit Substrat in Hexan zur Verfügung.

Ausbeute: 74 mg N-Carboxymethyl-3,4,5,6-tetrahydroanilin (0.48 mmol, 96% der Theorie).

20

Beispiel 4

Herstellung von N-Carboxymethyl-3,4,5,6-tetrahydroanilin



5

92 mg (0.5 mmol) N-Carboxymethyl-3-amino-1,7-octadien und 4 mg Bis(tricyclohexylphosphin)benzylidenruthenium(IV)dichlorid (1 mol%) wurden in einem ausgeheizten Schlenkrohr unter Argonatmosphäre in einer flüssigen Mischung von 684 mg N-Butylpyridiniumchlorid (4 mmol) und 533 mg Aluminiumtrichlorid (4 mmol) gelöst. Man ließ zwei Stunden bei 50°C reagieren. Nach wäßriger Aufarbeitung wurde über eine sehr kurze Kieselgelsäule (0,5 cm) filtriert, viermal mit je 1 ml Acetonitril nachgewaschen und eingeeengt.

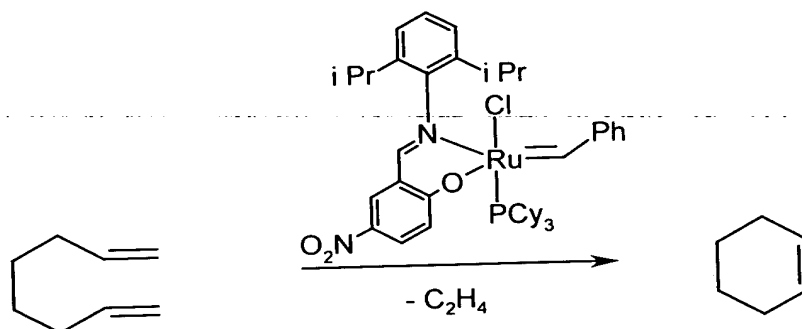
10

Ausbeute: 77 mg N-Carboxymethyl-3,4,5,6-tetrahydroanilin (0.49 mmol, 98% der Theorie).

15

Beispiel 5

Herstellung von Tetrahydrobenzol



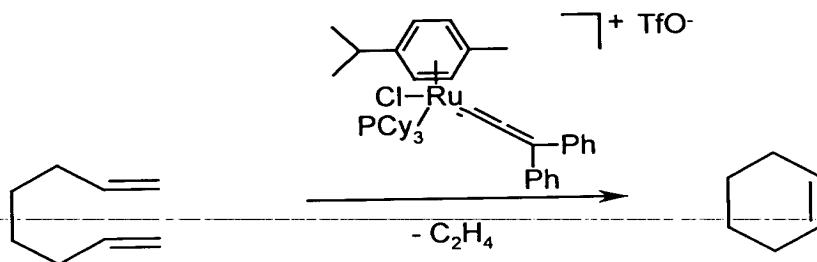
110 mg (1 mmol) 1,7-Octadien und 17 mg (Tricyclohexylphosphin)-benzyliden-chloro-ruthenium-(IV)-2-[(2,6-diisopropylphenyl)imino]methyl-4-nitro-phenolat (2 mol%) wurden in einem ausgeheizten Schlenkrohr unter Argonatmosphäre in 3 ml absolutem Pentan gelöst. Es wurde eine flüssige Mischung von 579 mg 1-Methyl-3-ethylimidazoliumchlorid (4 mmol) und 533 mg Aluminiumtrichlorid (4 mmol) hinzugegeben. Man ließ 30 Minuten bei Raumtemperatur reagieren. Zur Aufarbeitung wurde die organische Phase abpipettiert und die Phase der ionischen Flüssigkeiten noch zwei mal mit je 2 ml Pentan gewaschen. Die vereinigten Pentanphasen wurden eingengt. Abschließend wurde über eine sehr kurze Kieselgelsäule (0,2 cm) filtriert, einmal mit 1 ml Pentan nachgewaschen und eingengt.

Die Ausbeute an Tetrahydrobenzol wurde durch Gaschromatographie bestimmt (interner Standard: Tetradecan) und betrug 99% der Theorie.

Nach erneutem Übersichten der Reaktionslösung mit einer Mischung von 110 mg (1 mmol) 1,7-Octadien in Pentan, einer Reaktionszeit von 30 Minuten und anschließender Phasentrennung erhielt man eine Ausbeute von 63% Tetrahydrobenzol.

Beispiel 6

Herstellung von Tetrahydrobenzol



28 mg 1,7-Octadien (0.25 mmol) wurden unter Argonatmosphäre in einem 20 ml Schlenkrohr in einer Mischung von 345 mg (2 mmol) 1-Methyl-3-butylimidazo-

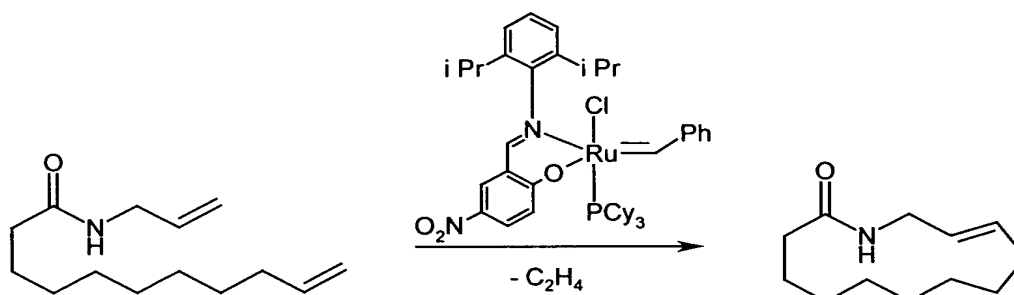
lithiumchlorid und 266 mg (2 mmol) Aluminiumtrichlorid gelöst. Es wurden 11 mg des im obigen Reaktionsschema beschriebenen kationischen Katalysators hinzugegeben (5 mol%). Die Reaktionslösung wurde mit 3 ml Methyl-*tert.*-butylether überschichtet. Man ließ 90 Minuten bei einer Temperatur von 40°C reagieren und trennte danach die organische Phase ab. Die ionische Phase wurde noch dreimal mit Methyl-*tert.*-butylether extrahiert.

Gaschromatographisch wurde ein Gehalt von 32% an gewünschtem Tetrahydrobenzol ermittelt. Dieses Ergebnis wurde in einer anschließenden zweiten Metathesereaktion unter Verwendung derselben ionischen Phase wieder erreicht.

10

Beispiel 7

Herstellung von Aminocyclotridec-11-en-2-on



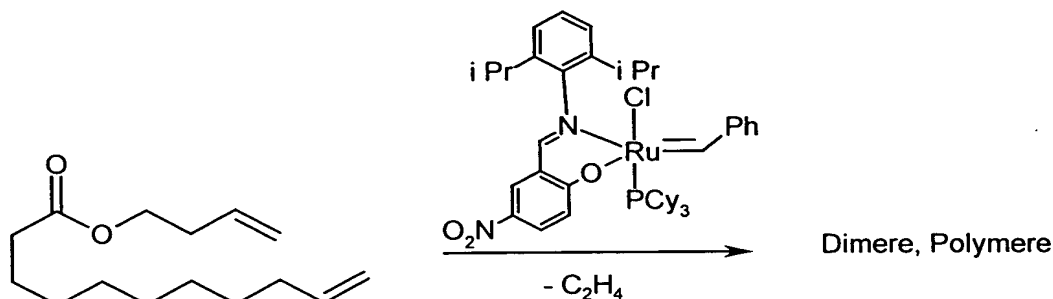
15

58 mg (0.25 mmol) 10-Undecenoyl-allylamid und 10 mg (Tricyclohexylphosphin)-benzyliden-chloro-ruthenium-(IV)-2-[(2,6-diisopropylphenyl)imino]methyl-4-nitrophenolat (5 mol%) wurden in 3 g 1-Methyl-3-butylimidazoliumhexafluorophosphat gelöst. Man ließ bei 40°C 14 h reagieren. Die ionische Phase wurde mit Dichlormethan extrahiert. Nach Filtration über eine sehr kurze Kieselgelsäule (Länge ca. 0.5 cm) wurden ca. 80% des gewünschten Produktes erhalten (Ausbeutebestimmung mittels Gaschromatographie). Das E/Z-Verhältnis beträgt hierbei ca. 5:1.

20

Beispiel 8

Metathese von 10-Undecensäure-buten-4-yl-ester



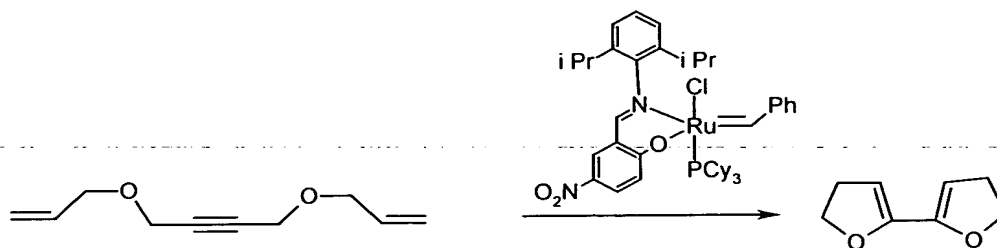
5

238 mg 10-Undecensäure-buten-4-yl-ester und 8 mg (Tricyclohexylphosphin)-benzyliden-chloro-ruthenium-(IV)-2-[(2,6-diisopropylphenyl)imino]methyl-4-nitrophenolat (8 mol%) wurden in einer Mischung von 580 mg (4 mmol) 1-Methyl-3-ethylimidazoliumchlorid und 533 mg Aluminiumtrichlorid (4 mmol) gelöst. Die Mischung wurde mit 40 ml absolutem Pentan überschichtet. Man ließ unter guter Durchmischung über einen Zeitraum von fünf Stunden bei Raumtemperatur reagieren. Es wurden neben einem großen Prozentsatz Polymer ca. 10 % Dimere des eingesetzten Diens erhalten.

15

Beispiel 9

Herstellung von 3,3'-Bis-2,5-dihydrofuranyl



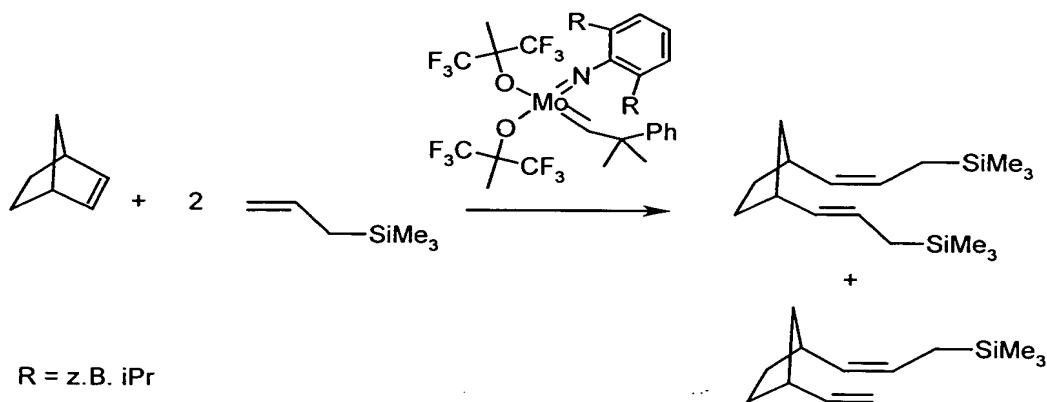
20

166 mg 1,4-Bis-oxypropen-2-yl-butin-2 wurden mit 41 mg (Tricyclohexylphosphin)-benzyliden-chloro-ruthenium-(IV)-2-[(2,6-diisopropylphenyl)imino]methyl-4-nitrophenolat (5 mol%) in einem ausgeheizten Schlenkrohr unter Argonatmosphäre in einer flüssigen Mischung von 2,31 g 1-Methyl-3-ethylimidazoliumchlorid (16 mmol) und 2,13 g Aluminiumtrichlorid (16 mmol) gelöst. Man ließ 18 Stunden bei 40°C reagieren. Zur Aufarbeitung wurde die ionische Phase mehrfach mit Toluol gewaschen. Die vereinigten Toluolextrakte wurden über eine sehr kurze Kieselgelsäule (0,5 cm) filtriert. Es wurde viermal mit je 10 ml Toluol nachgewaschen und eingengt.

10 Ausbeute: 120 mg 3,3'-Bis-2,5-dihydrofuranyl (87% der Theorie).

Beispiel 10

Herstellung von 1,3-Di(3-trimethylsilyl-propen-1-yl)-cyclopentan und
15 1-(3-Trimethylsilyl-propen-1-yl)-3-vinyl-cyclopentan



47 mg Norbornen (0,5 mmol) und 126 mg Allyltrimethylsilylsilan (1,1 mmol) wurden unter Argonatmosphäre in einer Mischung von 289 mg (2 mmol) 1-Methyl-3-ethylimidazoliumchlorid und 266 mg (2 mmol) Aluminiumtrichlorid gelöst. Anschließend wurden 10 mg (3 mol%) des oben aufgeführten Molybdänkatalysators zu dieser Reaktionsmischung gegeben. Man überschichtete diese Mischung mit 3 ml n-Hexan und ließ für eine Stunde bei Raumtemperatur reagieren.

- 5 Nach Abtrennen der organischen Phase und Extraktion der ionischen Phase mit n-Hexan sowie nach Vereinigung der organischen Extrakte wurden diese gaschromatographisch untersucht. Ausbeute an disilyliertem Produkt 1,3-Di(3-trimethylsilylpropen-1-yl)-cyclopentan: ca. 60% der Theorie, Ausbeute an monosilyliertem Produkt 1-(3-Trimethylsilylpropen-1-yl)-3-vinyl-cyclopentan: ca. 20% der Theorie. Daneben werden polymere Produkte festgestellt. Es kann kein Edukt mehr nachgewiesen werden.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung cyclischer und/oder polymerer Verbindungen durch Metathese von Edukten, die mindestens zwei funktionelle Gruppen in Form von substituierten oder unsubstituierten Alken- oder Alkineinheiten enthalten, in Gegenwart von einem oder mehreren homogen oder heterogen vorliegenden Katalysatoren, dadurch gekennzeichnet, daß die Metathese in Gegenwart von ionischen Flüssigkeiten durchgeführt wird und daß als Katalysatoren Übergangsmetallcarbene oder Übergangsmetallverbindungen, die unter den Reaktionsbedingungen Übergangsmetallcarbene bilden oder Übergangsmetallsalze in Verbindung mit einem Alkylierungsmittel verwendet werden.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei den polymeren Verbindungen um Homopolymere, Copolymeren oder Block-Copolymeren handelt.
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei den cyclischen Verbindungen um carbo- oder heterocyclische Verbindungen mit Ringgrößen ≥ 5 Ringgliedern handelt.
4. Verfahren gemäß einem oder mehreren der vorangegangenen Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Edukte neben den an der Metathesereaktion beteiligten funktionellen Gruppen mindestens einen weiteren, sich in der Metathesereaktion inert verhaltenden Substituenten und/oder ein Heteroatom enthalten.
5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß die genannten Substituenten oder Heteroatome unabhängig gewählt werden aus: verzweigte oder unverzweigte Alkylreste, aromatische oder nicht-aromatische carbocyclische Ringe, Carbonsäuren, Ester, Ether, Epoxide, Silylether, Thioether,

Thioacetale, Anhydride, Imine, Silylenolether, Ammoniumsalze, Amide, Nitrile, Perfluoralkyl-Gruppen, gem.-Dialkyl-Gruppen, Alkine, Alkene, Halogene, Alkohole, Ketone, Aldehyde, Carbamate, Carbonate, Urethane, Sulfonate, Sulfone, Sulfonamide, Nitro-Gruppen, Organosilan-Einheiten, Metallzentren, sauerstoff-, stickstoff-, schwefel-, phosphorhaltige Heterocyclen.

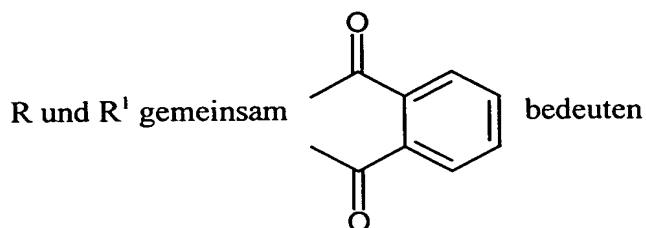
6. Verfahren gemäß Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß als Edukte α,ω -Diene eingesetzt werden, die mindestens einen weiteren, sich in der Metathesereaktion inert verhaltenden Substituenten und/oder ein Heteroatom enthalten können. Diese Substituenten oder Heteroatome können dabei unabhängig gewählt werden aus verzweigte oder unverzweigte Alkylreste, aromatische oder nicht-aromatische carbocyclische Ringe, Carbonsäuren, Ester, Ether, Epoxide, Silylether, Thioether, Thioacetale, Anhydride, Imine, Silylenolether, Ammoniumsalze, Amide, Nitrile, Perfluoralkyl-Gruppen, gem.-Dialkyl-Gruppen, Alkine, Alkene, Halogene, Alkohole, Ketone, Aldehyde, Carbamate, Carbonate, Urethane, Sulfonate, Sulfone, Sulfonamide, Nitro-Gruppen, Organosilan-Einheiten, Metallzentren, sauerstoff-, stickstoff-, schwefel-, phosphorhaltige Heterocyclen.

7. Verfahren gemäß Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß α,ω -Diene, die in α -Stellung zu einer Doppelbindung einen Substituenten NRR^1 tragen, eingesetzt werden, wobei

R ein organischer Substituent, bevorzugt Wasserstoff, gegebenenfalls anelliertes Aryl, Alkyl, CN, COOR^2 oder Halogen ist,

R^1 *tert.*-Butyl, P(R)_2 , $\text{P(R}^2)_2$, COR, SO_2PhR , COOR oder CONRR^2 ist,

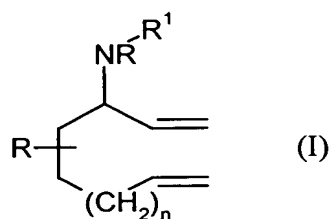
R^2 Alkyl oder Phenyl ist,



und besagte α,ω -Diene auch an jeder anderen Position im Molekül, mit Ausnahme der α -Stellung, mindestens einen weiteren Substituenten R tragen können.

5

8. Verfahren gemäß Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß α,ω -Diene der allgemeinen Formel (I) eingesetzt werden



10

in welcher R, R¹ und R² die in Anspruch 7 genannte Bedeutung haben und n die Zahl 1,2,3 oder 4, bevorzugt 1 oder 2, besonders bevorzugt 1 bedeutet.

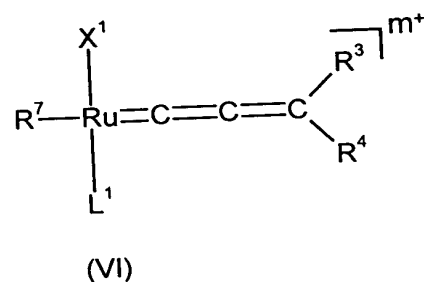
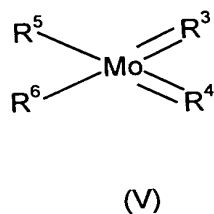
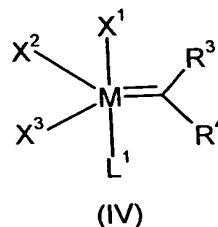
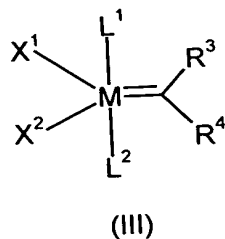
15

9. Verfahren gemäß Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß als α,ω -Diene Diallylamin oder 3-Amino-1,7-octadien, besonders bevorzugt in ihrer N-Carboxymethyl-geschützten Form oder 1,7-Octadien, 10-Undecenoyl-allyl-amid, 1,4-Bis-oxypenten-2-yl-buten-2 oder 10-Undecensäure-buten-4-yl-ester eingesetzt werden.

20

10. Verfahren gemäß einem oder mehreren der vorangegangenen Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß als Katalysatoren Verbindungen der allge-

meinen Formel (III) bis (VI) eingesetzt werden können, wobei M Ruthenium oder Osmium bedeutet



und

R³ bis R⁷ unabhängig voneinander wählbare Reste sind aus: Wasserstoff, C₁-C₂₀ Alkyl, C₃-C₈ Cycloalkyl, C₂-C₂₀ Alkenyl, C₂-C₂₀ Alkinyl, C₆-C₁₈ Aryl, C₁-C₂₀ Carboxylat, C₁-C₂₀ Alkoxy, C₂-C₂₀ Alkenyloxy, C₂-C₂₀ Alkinyloxy, C₆-C₁₈ Aryloxy, C₂-C₂₀ Alkoxycarbonyl, C₁-C₂₀ Alkylthio, C₁-C₂₀ Alkylsulfonyl oder C₁-C₂₀ Alkylsulfinyl, N-Aryl; jeweils wahlweise substituiert mit C₁-C₁₂ Alkyl, Perfluoralkyl, Halogen, C₁-C₅ Alkoxy oder C₆-C₁₈ Aryl, wobei R³ bis R⁷ auch in cyclischen Verbindungen miteinander verknüpft vorliegen können,

X¹ bis X³ unabhängig voneinander wählbare anionische Liganden sind, insbesondere F⁻, Cl⁻, Br⁻, CN⁻, SCN⁻, R³O⁻, R³R⁴N⁻, (R³-R⁷)-Allyl⁻, (R³-R⁷)-Cyclopentadienyl⁻, wobei die Reste R³ bis R⁷ die bereits genannte Definition erfüllen,

L^1 bis L^3 unabhängig voneinander wählbare neutrale Liganden sind, insbesondere CO , CO_2 , R^3NCO , $\text{R}^3\text{R}^4\text{C}=\text{CR}^5\text{R}^6$, $\text{R}^3\text{C}\equiv\text{CR}^4$, $\text{R}^3\text{R}^4\text{C}=\text{NR}^5$, $\text{R}^3\text{C}\equiv\text{N}$, R^3OR^4 , R^3SR^4 , $\text{NR}^3\text{R}^4\text{R}^5$, $\text{PR}^3\text{R}^4\text{R}^5$, $\text{AsR}^3\text{R}^4\text{R}^5$, $\text{SbR}^3\text{R}^4\text{R}^5$, wobei die Reste R^3 bis R^5 die bereits genannte Definition erfüllen

5

und

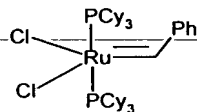
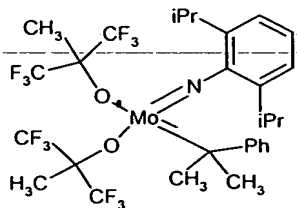
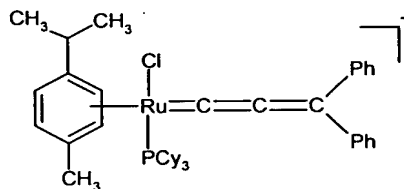
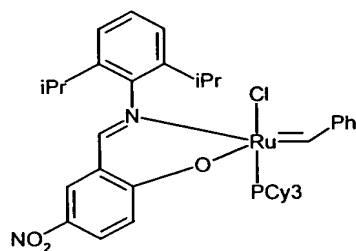
m 1 oder 2 ist.

10

11. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß als Katalysatoren oder Katalysatorvorstufen Verbindungen der allgemeinen Formel (III) und/oder (IV) mit L^1 und $L^2 = \text{PR}^3\text{R}^4\text{R}^5$ verwendet werden, wobei R^3 bis R^5 den oben genannten Definitionen entsprechen, ganz besonders bevorzugte Reste sind dabei Aryl oder Alkyl, insbesondere sekundäre Alkylreste oder Cycloalkylreste.

15

12. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß als Katalysatoren folgende Verbindungen eingesetzt werden:



20

13. Verfahren nach einem oder mehreren der vorangegangenen Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß als ionische Flüssigkeiten Ammoniumhexafluorophosphate, Ammoniumtetrafluoroborate, Ammoniumtosylate oder Ammoniumhydrogensulfate eingesetzt werden oder Salzmischungen eingesetzt werden, die Aluminiumhalogenide in Kombination mit mindestens einem quartären Ammoniumhalogenid und/oder mindestens einem quartärem Phosphoniumhalogenid enthalten.
14. Verfahren nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß als ionische Flüssigkeiten Pyridiniumhexafluorophosphat, Pyridiniumtetrafluoroborat, Pyridiniumhydrogensulfat, 1-Methyl-3-butylimidazoliumhexafluorophosphat oder Kombinationen von Aluminiumchlorid mit 1-Methyl-3-butylimidazoliumchlorid, 1-Methyl-3-ethylimidazoliumchlorid, N-Butylpyridiniumchlorid und/oder Tetrabutylphosphoniumhalogenid verwendet werden.
15. Verfahren nach einem oder mehreren der vorangegangenen Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß als ionische Flüssigkeiten auch Kombinationen von Aluminiumhalogenid mit Mischungen von quartären Ammoniumhalogeniden und/oder quartären Phosphorhalogeniden, sowie Mischungen von Ammoniumhexafluorophosphaten, Ammoniumtetrafluoroboraten, Ammoniumtosylaten oder Ammoniumhydrogensulfaten eingesetzt werden können.
16. Verfahren nach einem oder mehreren der vorangegangenen Ansprüche 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß das Reaktionsmedium zusätzlich ein oder mehrere Additive enthält, die unabhängig gewählt werden aus: Phosphorverbindungen, Amine, perfluorierte Verbindungen, Metallalkoxide oder organischen Lösungsmitteln.

Metathese in Gegenwart ionischer Flüssigkeiten

Z u s a m m e n f a s s u n g

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung cyclischer und/oder polymerer Verbindungen durch Metathese von Edukten, die mindestens zwei funktionelle Gruppen in Form von substituierten oder unsubstituierten Alken- oder Alkin-einheiten enthalten.
